

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호

10-2003-0049501

Application Number

출 원 년 월 일 Date of Application

2003년 07월 18일

JUL 18, 2003

출 원 Applicant(s)

에피밸리 주식회사 EPIVALLEY CO., LTD



2004 ^년 07 ^{월·} 30 ^일

투 · 허 >

인 :

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0001

【제출일자】 2003.07.18

【국제특허분류】 H01L

【발명의 명칭】 Hydrazine 을 이용한 AlGalnN계 p-n 다이오드의 제조 방법

【발명의 영문명칭】 Method for fabrication of AlGalnN based p-n Diode Using

Hydrazine Nitrogen Precursors

【출원인】

【명칭】 에피밸리 주식회사

【출원인코드】 1-2000-040161-2

[발명자]

【성명의 국문표기】 박중서

【성명의 영문표기】PARK, Joongseo【주민등록번호】611204-1066811

【우편번호】 449-564

【주소】 경기도 용인시 구성읍 보정리 1167 삼성레미안6차 606-103

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 유태경

【성명의 영문표기】Y00, Tae Kyung【주민등록번호】600306-1042718

【우편번호】 449-557

【주소】 경기도 용인시 구성읍 마북리 629 삼거마을 삼성레미안 아파트

115-6 03

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의

한 출원심사 를 청구합니다. 출원인

에피밸리 주식회사 (인)



【수수료】

【기본출원료】 면 10 39,000 원 【가산출원료】 0 면 0 원 【우선권주장료】 0 건 0 원 【심사청구료】 .2 항 173,000 원

【합계】 212,000 원

【감면사유】 중소기업

【감면후 수수료】 106,000 원

【기타】 출원서 부본(정본) 1통

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_2통

102 49501

출력 일자: 2004/8/6

【요약서】

[요약]

본 발명은 Hydrazine 계열 Nitrogen Precursor와 Nitrogen Carrier Gas를 사용하여 p형 AlGaInN:Mg를 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)으로 성장하는 방법에 관한 것이다. 본 발명으로 Nitrogen Precursor로 NH3와 Carrier Gas로 H2를 사용한 기존의 p형 AlGaInN:Mg의 성장 시 일반적으로 필요한 Post Activation 공정의 생략이 가능하게 된다. 또한 본 발명을 이용하면 종래의 p형 AlGaInN의 성장 온도(1000~1100 ℃)보다 매우 낮은 온도 (600~1000 ℃)에서 p형 AlGaInN의 성장이 가능하여, AlGaInN계 광소자에 일반적으로 사용되는 열적 안정성이 낮은 InGaN 활성층을 보호하여 고성능의 광소자를 성장할 수 있다.

본 발명은 새로운 p형 AlGaInN:Mg 성장법에 의한 AlGaInN계 p-n 다이오드의 제작에 관한 것으로 소자 공정의 간편성과 성능 개선에 목적이 있다.

【대표도】 도2-2

【명세서】

【발명의 명칭】

Hydrazine을 이용한 AlGaInN계 p-n 다이오드의 제조 방법{Method for fabrication of AlGaInN based p-n Diode Using Hydrazine Nitrogen Precursors}

【도면의 간단한 설명】

도 1는 절연성 기판을 사용한 종래 방식의 AlGaInN계 LED 구조를 도시한 단면도. 도2는 MOCVD에서의 Source 주입 방식에 대한 도식도로서 도2-1은 기존의 방식이고 도2-2는 본 발명에서 안출한 방식이다. 도3는 NH₃ 혼합율에 따른 p형 GaN의 성장 가능 온도의 실험 결과 그래프이다.

〈 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 〉

10 기판, 11 버퍼충, 12 n형 GaN충, 13 n형 AlGaN 클래드층, 14 InGaN 활성충, 15 p형 AlGaN 층, 16 p형 GaN충, 17 투명 전극, 18 p 전극, 19 n 전극

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 새로운 p형 AlGaInN:Mg 성장법에 의한 AlGaInN계 p-n 다이오드 반도체의 제조 방법에 관한 것으로서, Hydrazine 계열 Nitrogen Precursor와 Nitrogen Carrier Gas를 사용하 여 p형 AlGaInN:Mg를 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)으로 성장하는 방법에 관한 것이다.



일반적으로 종래의 AlGaInN계 p-n 다이오드 발광 소자의 에피 구조는, 첨부 도면 도 1에 <5> 도시된 바와 같이, 절연성 기판인 사파이어 기판(10) 상에 buffer층(11), n형 GaN 층(12), n형 AlGaN 클래드충(13), InGaN(또는 GaN) 활성충(14), p형 AlGaN충(15), p형 GaN충(16)을 순차적 으로 결정 성장 한 후, p형 금속전극(18)의 형성을 하고 n-GaN층에 n 전극(19)을 형성하는 구 조이다. 상업용 발광 소자의 경우 기상 증착법의 하나인 MOCVD가 주로 이용된다. 이 경우 도 2-1에 도시된 바와 같이 기상 증착법의 하나인 MOCVD가 주로 이용된다. 이 경우 도2-1에 도시 된 바와 같이 Nitrogen Precursor로 NH3가 사용되며, GaN의 성장은 H2가, InGaN의 경우 N2가 Carrier Gas로 사용된다. NH3는 열적으로 매우 안정되어 1000℃ 이상에서도 몇 %정도의 NH3만 이 열분해하여 Nitrogen Source로서 GaN 성장에 기여한다. 따라서 열분해 효율을 높이기 위해 고온 성장이 불가피하며 결정성이 좋은 GaN 성장을 위한 V/Ⅲ ratio 또한 매우 높다(보통 4000). 이러한 다량의 NH3는 또한 부산물로 다량의 수소를 내어, Carrier Gas로 사용되는 H2와 더불어 Mg-H passivation의 한 원인을 제공하기도 한다. 이러한 고온 p형 GaN 성장법은 이미 성장된 InGaN 활성층에 적지 않은 열적 damage를 제공하여 InGaN 발광 소자의 성능 저하에 한 '원인이기도 하다.

일반적으로 NH3와 H2 carrier gas를 이용한 p형 AlGaInN:Mg 성장 시 p 도편트인 Mg은 수소와 Mg-H complex를 형성해 도펀트 Mg가 passivation 되어, 매우 저항이 큰 물질로 된다. 이것을 p형 반도체로 변환하기 위해서는 thermal annealing과 전자빔 조사 등을 사용한다.

본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하고자 도2-2에서 도시된바와 같이 Hydrazine 계열의 이 Nitrogen Precursor를 사용하였고 Carrier Gas로 N₂를 사용하였다. Hydrazine 계열의 Nitrogen Precursor를 사용하면 반응성이 매우 높은 NH₂ radical이 형성되고, 그들의 낮은 분자 결합 에너지로 인해 낮은 온도에서 AlGaInN를 성장할 수 있다. 한편으로 효율이 좋은



Nitrogen Precursor이므로 기존의 V/Ⅲ ratio 보다 현저히 낮은 ratio(보통 10~100; NH3의 경우 보통 4000)를 사용하여도 양질의 AlGaInN의 성장이 가능하다. 더욱 중요한 것은 Hydrazine 계열의 Nitrogen Precursor와 Nitrogen Carrier Gas를 함께 사용하여 p형 AlGaInN:Mg를 성장시키는 경우 부산물로 형성되는 수소의 양을 최소화할 수 있어, Mg-H Complex의 형성에 의한 Mg의 수소 Passivation을 역시 최소화할 수 있다. 이는 기존의 Post Annealing에 의한 Activation 공정을 생략할 수 있어, AlGaInN 계 p-n 다이오드 소자의 공정을 혁신적으로 개선할 수 있다.

또한 Hydrazine과 NH₃의 혼합 V족 Precusor를 N₂ Carrier와 사용하여도 저온(800 -1000℃)에서 as-grown P형 AlGaInN를 구현할 수 있다. 도3에 도시된 바와 같이 NH₃ 혼합율 0%에서 80%실험이 진행되었고 모두 as-grown p형 GaN을 얻었다. (단, NH₃ 혼합율은 1000℃ 이하에서 Cracking Efficiency를 NH₃는 1%, Hydrazine은 100%라고 가정하여 전체 V족 Precusor의 molar flow rate에 대한 NH₃의 molar flow rate의 %로 정의한 것이다.) As-grown p형 GaN의 Na-Nd hole 농도가 1x10¹⁷/c㎡ 이상을 기준으로 최적 성장 온도를 정의할 때 실험 결과 NH₃ 혼합율이 높아지면서 최적 성장 온도가 상승하는 것을 볼 수 있다. 즉 Hydrazine계 Source와 NH₃ gas의 혼합 Source를 V족 Precursor로 사용하여도 충분히 낮은 온도에서 as-grown p형 AlGaInN:Mg를 얻을 수 있다.

또한 InGaN 활성층을 갖는 p-n 다이오드 소자의 경우 활성층의 성장 후 p-AlGaInN:Mg를 성장하게 되는데, 이 성장법을 이용하면 저온에서 p형 AlGaInN의 성장이 가능하여 열적으로 불안정한 InGaN 활성층을 보호하며 소자의 성능 개선에 기여할 수 있다. 또한 기존의 p-AlGaInN의 경우 성장 온도가 InGaN 활성층에 비해 매우 높아 n-활성층의 성장 후 p-AlGaInN 성장 온도로 ramping 시 불가피하게 n형 계면이 고온에서 노출되어 고성능의 p-n 계면을 성장시키는데

102 49501

출력 일자: 2004/8/6

문제점이 있었다. 그러나 Hydrazine계의 Precursor를 사용하면 활성층과 같거나 비슷한 온도에서 성장이 가능하고, Carrier Gas로 InGaN 활성층에 사용되는 N₂를 사용하므로 N₂-H₂ switching이 불필요하여 source의 고속 switching에 의한 양질의 p-n계면의 성장이 가능하다. 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<10>

【발명의 구성】

- 이와 같은 목적을 달성하기 위해서 본 발명이 제공하는 것은 p-n 다이오드의 p형 AlGaInN:Mg의 성장 시 Nitrogen Precursor로 Hydrazine계의 source와 Carrier Gas로 N₂를 사용하는 것과 혹은 Hydrazine계 Source와 NH₃의 혼합 V족 Precursor와 Carrier Gas로 N₂를 사용하는 것을 특징으로 한다. Hydrazine계의 source의 예로는 Dimethylhydrazine, tertiarybutilhydrazine, monomethylhydrazine 등이 있다.
- *12> 첨부된 도면 도 1은 일반적인 AlGaInN계 LED 구조로서 에피구조는 사파이어 기판(10), buffer층(11), n형 GaN층(12), n형 AlGaN 클래드 층(13), InGaN(혹은 GaN) 활성층(14), p형 AlGaN 클래드층(15) p형 GaN층(16)으로 구성된다.
- <13>본 발명의 바람직한 실시 예를 첨부 도면에 의거 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <14> 실시 예1
- V족 Nitrogen Precursor로 NH₃, Ⅲ족 금속(Ga, In, Al)로 금속 유기물, carrier gas로 H₂를 사용한 MOCVD 증착법으로 기판(10) 위에 적절한 완충충 (11), n-GaN충(12), n-AlGaN충(13)을 성장시킨 후, Carrier Gas를 N₂로 바꾸어, AlGaInN계의 활성충(다층 혹은 단층)(14)을 성장

시킨다. 그 위에 다시 Nitrogen Precursor로 Hydrazine계 source와 Carrier Gas로 N₂를 사용하여 p-AlGaInN(15)층과 p-GaN층(16)을 성장시킨 것을 특징으로 한다.

<16> <u>실시 예2</u>

V쪽 Nitrogen Precursor로 NH₃, Ⅲ족 금속(Ga, In, A1)로 금속 유기물, carrier gas로 H₂를 사용한 MOCVD 증착법으로 기판(10) 위에 적절한 완충층 (11), n-GaN층(12), n-AlGaN층(13)을 성장시킨 후, Carrier Gas를 N₂로 바꾸어, AlGaInN계의 활성층(다층 혹은 단층)(14)을 성장시킨다. 그 위에 다시 Nitrogen Precursor로 Hydrazine계 source와 NH₃의 혼합 V족 Source를 사용하고, Carrier Gas로 N₂를 사용하여 p-AlGaInN(15)층과 p-GaN층(16)을 성장시킨 것을 특징으로 한다.

【발명의 효과】

- 본 발명은 MOCVD법으로 AlGaInN계 p-n 다이오드를 성장할 때 V족 Nitrogen Precusor로 Hydrazine계 source 혹은 Hydrazine계 Source와 NH3 혼합 Source를 사용하고 Carrier Gas로 Nitrogen을 사용함으로써 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.
- (1) p-AlGaInN:Mg 성장 시 수소에 의한 Mg 도판트에 의한 수소 Passivation을 최소화할 수 있어 Post Activation공정을 생략할 수 있다.
- (2) p-AlGaInN:Mg를 AlGaInN계 활성층과 동일한 온도 혹은 GaN 성장 온도 보다 충분히 낮은 온도(700~1000℃ 이하)에서 성장시킬 수 있어 p-AlGaInN의 고온 성장시 발생되는 활성층 의 열적 열화(damage)를 방지할 수 있고, 또한 고속 switching 성장이 가능하여 p-n계면의 성 질도 개선할 수 있다.



【특허청구범위】

【청구항 1】

AlGaInN 계 p-n 다이오드 소자의 MOCVD법에 의한 p-Al(x)Ga(y)In(z)N:Mg(x+y+z=1,0≤x<1, 0<y≤1,0<z≤1) 충의 성장 시 Hydrazine계 Nitrogen Precursor를 사용하고 Carrier Gas로서 Nitrogen을 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 소자.

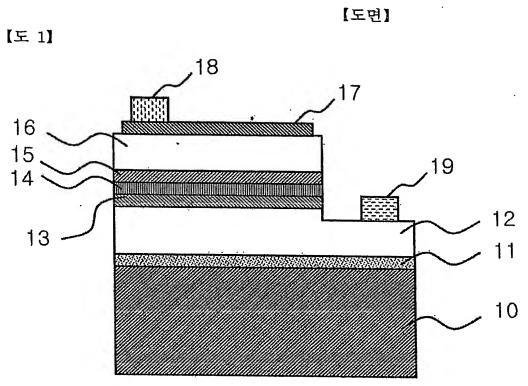
【청구항 2】

AlGaInN 계 p-n 다이오드 소자의 MOCVD법에 의한 p-Al(x)Ga(y)In(z)N:Mg(x+y+z=1,0≤x<1,0 <y≤1,0<z≤1) 층의 성장 시 Hydrazine계 Nitrogen Precursor와 NH₃의 혼합 V족 Precursor(0%<NH3 혼합율<100%)를 사용하고 Carrier Gas로서 Nitrogen을 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 소자.

BEST AVAILABLE COPY



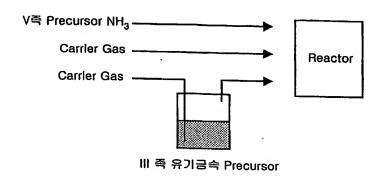
출력 일자: 2004/8/6



- BEST AVAILABLE COPY

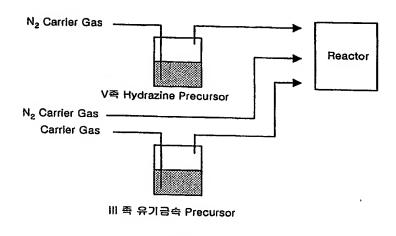


[도 2] [도 2-1] 출력 일자: 2004/8/6



기존의 방식

[도 2-2]



<u>본 발명</u>

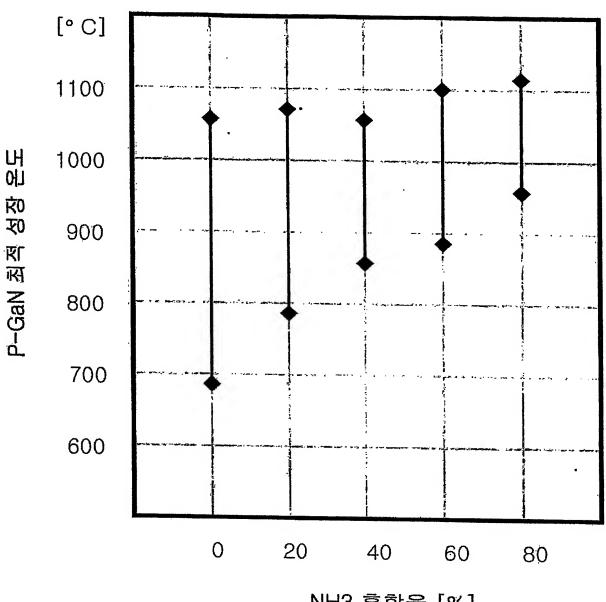
12-11

GEST AVAILABLE COPY



출력 일자: 2004/8/6





NH3 혼합율 [%]